

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-86039

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月15日

C 03 B 8/04

7344-4G

37/018

6602-4G

C 03 C 3/06

6674-4G

13/04

6674-4G

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 弗素含有シリカガラスの製造方法

⑮ 特 願 昭58-194105

⑯ 出 願 昭58(1983)10月19日

⑰ 発 明 者 篠 葉 弘 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑱ 発 明 者 田 中 豪 太郎 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑲ 発 明 者 金 森 弘 雄 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 出 願 人 日本電信電話公社

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

弗素含有シリカガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス合成用原料を火炎に導入し、火炎中で該原料を反応せしめて微粒子ガラスを形成し、該微粒子ガラスを出発材料に堆積してガラスを合成する方法において、ガラス合成用原料として少なくとも、1分子中にSi及びFを各1原子ずつ含む化合物ガスを火炎中に導入し、生成する微粒子ガラスが堆積する被堆積面温度を該微粒子ガラスの熔融温度以下とし、かつ該微粒子堆積体のかさ密度が 0.1 g/cm^3 以上となるように、該微粒子ガラスを堆積した後、該微粒子堆積体を高温下で熔融ガラス化することを特徴とする弗素含有シリカガラスの製造方法。

(2) ガラス合成用原料として、 SiFCl_2 、 SiFB_2 、 SiP(OR)_2 (ただしRはアルキル基を示す)のうちのいずれか1以上を用いる特許請求の範

囲第(1)項に記載の方法。

(3) 火炎が酸水素炎である火炎加水分解による特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(4) 上記弗素含有シリカガラスがシリカガラス系光ファイバである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は不純物含有量の極めて少ない超高純度な弗素含有シリカガラスの製造方法に関する。(産業上利用分野)。

シリカガラスに弗素を添加(ドーブ)し純石英より低屈折率のガラスを得ることは公知であつて、該弗素含有ガラスは一般的な低屈折率、低分散用ガラスとして用いることができ、更にシリカガラスに弗素をドーブすると、該ガラスの軟化点が低下してガラスの加工性が極めて良くなるという利点がある。本発明による超高純度な弗素含有シリカガラスは上記のような弗素含有ガラスの特性、用途に加えて、特に通信用ガラス光ファイバにおけるクラッド材として、

さらに赤外線透過用ガラスファイバ等におけるコア材として非常に好適に用いることができる。
(従来技術)

シリカガラスの製法の1例として、従来融水素炭を用いた火炎加水分解法により SiO_2 等を合成する方法が知られている。この方法は火炎を用いるためエネルギーの集中度が良く、熱効率が高い。また加水分解反応は反応速度が早いので、ガラス合成速度を上げ得る。さらにこの方法によれば超高純度のガラスが得られる、等の利点を有している。

しかし、この方法により非素をガラス(例えば SiO_2 等)に添加しようとして、原料ガスにフッ素含有化合物(例えば COCl_2F_2 , OF_4 , SiF_4 , BF_3 等)を加え火炎加水分解を行つてみても、ガラス中に添加される非素の量はごく少なく、したがつて得られたガラスの純石英(SiO_2)の屈折率に対する比屈折率(SiO_2 ガラスとの屈折率率を SiO_2 ガラスの屈折率で除した値を言う)の絶対値は高々0.5程度のもにすぎない。

密度が 0.1 g/cm^3 以上となるように、該微粒子ガラスを堆積した後、該微粒子堆積体を高温下で熔融ガラス化することを特徴とする非素含有シリカガラスの製造方法を提供するところにある。

以下に本発明を詳述する。

本発明の方法により、ガラス中への非素添加量が増す理由の1つとして、結合エネルギー値よりの考察が挙げられる。すなわち、1分子中に Si 及び F 原子を各1原子ずつ含む原料例えば SiFCl_2 又は SiFH_2 中の Si-Cl 、 Si-H 結合(各結合エネルギー値は296, 295 KJ/mol)が、火炎中で切れて、容易に Si-O 結合(結合エネルギー値432 KJ/mol)を形成する一方、元々出発原料ガス中に含まれる Si-F 結合(結合エネルギー値590 KJ/mol)は容易には切れないためそのまま残留し、 SiO_2F_2 の形として固相中にトラップされ易いためと考えられる。

ところで1分子中に F 原子を2以上もつもの(例えば COCl_2F_2 , OF_4 , SiF_4 , BF_3 等)を原料と

い。

このような火炎加水分解法によると非素添加量が小さいものしか得られない理由としては、非素原子が蒸気圧の高い HF , SiF_4 等になつて消費されてしまうことが考えられる。

(発明の目的)

本発明は上記の困難を克服して、従来の加水分解法では得られなかつた高い非素濃度を含む超高純度非素含有シリカ系ガラスの提供を目的とする。

(発明の構成)

本発明の要旨とするところは、ガラス合成用原料を火炎に導入し、火炎中で該原料を反応せしめて微粒子ガラスを形成し、該微粒子ガラスを出発材料に堆積してガラスを合成する方法において、ガラス合成用原料として少なくとも、1分子中に Si 及び F を各1原子ずつ含む化合物ガスを火炎中に導入し、生成する微粒子ガラスが堆積する被堆積面温度を該微粒子ガラスの熔融温度以下とし、かつ該微粒子堆積体のガラス

した場合に、火炎中の反応により SiOF_2 , $\text{SiO}_{0.5}\text{F}_2$, SiF_4 等の分子が生成され易いが、いずれも蒸気圧が高くてガラス微粒子の核形成が困難で、よつて固相中に非素原子が導入され難く非素含有量が小さいものしか得られないと考えられる。

したがつて本発明の方法に用いられるガラス合成用原料ガスとしては、そのガス取扱いの容易さ、ガス製造コスト及び廃ガス処理コストも勘案すれば SiFCl_2 或は SiFH_2 が好ましい。

さらに一般式 $\text{SiF}(\text{OR})_2$ (ここで R は CH_3 , C_2H_5 等アルキル基をあらわす)で示されるアルコキシ非化珪素化合物も又、本発明の方法の原料ガスとして好適に用いられる。

本発明の方法における微粒子ガラスの堆積する被堆積面の温度条件は、非素添加量や他の添加剤(ドーパント)量により多少異なるものの、微粒子堆積体が熔融せず、かつ微粒子堆積体のガラス密度が 0.1 g/cm^3 以上となる温度が好ましい。堆積する微粒子ガラスが熔融化するような

温度条件では、弗素及び SiO_2 の堆積収率が共に低下する。又、微粒子堆積体のかさ密度が 0.1 g/cm^3 以下では、堆積体としての良好な形状を維持することが難しい。

以上弗素添加 SiO_2 ガラス製造法について先に述べたが、ガラス原料として SiF_4 等に加えて GeCl_4 、 POCl_3 等を火炎中に混入して用いることもできる。この場合には F 添加- GeO_2 - SiO_2 系ガラス、 F 添加- P_2O_5 - SiO_2 系ガラス等が合成できる。さらに GePO_4 を用いるならば弗素の添加濃度向上に好都合である。

また本発明の方法における SiF_4 、 SiF_3H 、 $\text{SiF}(\text{OR})_2$ 等に従来法の SiCl_4 とを共に原料ガスとして火炎中に導入して用いることもできる。この場合には SiO_2 の固相への堆積収率が SiF_4 単独で用いる場合の収率よりも向上する。

本発明の方法において火炎を用いるのは既に述べたように、火炎のエネルギー集中度がよく熱効率が高いこと、さらに生成する微粒子ガラスの、被堆積面への堆積効率が優れることによる。

用いる火炎としては酸水素炎の場合について説明したが、勿論 H_2 、 O_2 の他に酸化作用を有する適当な他の火炎を用いることも本発明の方法の範囲に含まれるものである。

以下実施例により本発明の方法及び効果を具体的に説明する。

実施例(1)

石英製同心円状5重管バーナー中に、中心層より各外層へ順に SiF_4 0.2 L/分 、 Ar 1 L/分 、 H_2 2 L/分 、 Ar 1.5 L/分 、 O_2 6 L/分 の条件で流した。火炎中で発生する微粒子ガラス流を、回転しつつ左右に移動する GeO_2 添加 SiO_2 ガラス棒の表面上に微粒子状態のままに堆積させた。堆積面の温度としては、火炎の当たっている領域で約 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ とした。堆積する微粒子ガラスのかさ密度は約 0.2 g/cm^3 であつた。微粒子ガラスを所定量堆積した後、該堆積体を He 雰囲気下 1500°C の焼結炉中に2時間保持して熔融ガラス化を行つた。

得られた弗素添加された合成ガラス層の屈折

(発明の効果)

以上の実施例(1)、(2)に示されるように本発明の方法は従来法より弗素含有量の高いシリカガラスを効率よく合成することができ、かつ極めて高純度の弗素含有シリカガラスが得られる方法である。

なお実施例では SiF_4 の場合を代表的に記載したが、 SiF_3H でも又、 $\text{SiF}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{SiF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiF}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 等のアルコキシ弗化珪素を用いた場合にも同様に効率よく弗素を添加することができた。

代理人 内 田 明
代理人 秋 原 亮 一

率値は純 SiO_2 ガラスの屈折率の 1.0% 以上も低いものであつた。既述のように従来法では 0.3% 程度であつた。又、該合成ガラスから得た光ファイバは、伝送損失が波長 $1.3 \mu\text{m}$ において 1.0 dB/km と超高純度であつた。

実施例(2)

ガラス合成原料として表1の(2)欄に示すように5重管バーナーの中心層に SiF_4 と SiCl_4 を流す条件を用い、これ以外の条件は実施例(1)と同様同一条件下で弗素添加ガラスを合成した。

得られた弗素添加された合成ガラスの屈折率値及び SiO_2 の固相への堆積収率についての結果を実施例(1)の場合とあわせて表1に示す。表1より SiF_4 と SiCl_4 とを併用することにより堆積収率が向上していることがわかる。

表 1

実施例	原料条件(L/分)	合成ガラスの屈折率 (SiO_2 比) %	堆 積 収 率 (Si -ベース) %
(1)	SiF_4 0.2	-1.5	0.30
(2)	SiF_4 0.1 SiCl_4 0.1	-0.5	0.50

第1頁の続き

特開昭60-86039(4)

@Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

// C 03 C 1/02
G 02 B 6/00

6674-4G
7370-2H

②発明者 京 藤 倫 久

横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

③発明者 中 原 基 博

茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

④発明者 稲 垣 伸 夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内